

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PAT-NO: JP410050480A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10050480 A  
TITLE: LIGHT-EMITTING ELEMENT AND MANUFACTURE  
THEREOF  
PUBN-DATE: February 20, 1998

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
HIMESHIMA, YOSHIO  
FUJIMORI, SHIGEO  
KOHAMA, TORU

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TORAY IND INC	N/A

APPL-NO: JP09107081

APPL-DATE: April 24, 1997

INT-CL (IPC): H05B033/14, C09K011/06 , H05B033/10

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an element, which can emit the light with a high luminance at a low power and which has high stability, by providing a material for emitting the light between a positive electrode and a negative electrode so as to emit the light with the electric energy, and doping the material with dopant for emitting the light.

SOLUTION: Donor material is used for doping of an electron transporting layer. In the case of doping a hole-transporting layer, an

acceptor material is used. As the donor materials, alkali metal, alkali earth metal and amino compound are used. Sodium and potassium or the like, which can be easily deposited in the vacuum and which is easy to be diffused in the organic thin film, is desirable. Quantity of doping is desirably set at 5% or less in consideration for damages to the organic material. As the electron-transporting material to be doped, tris, aluminum, bis or the like is used.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-50480

(43)公開日 平成10年(1998)2月20日

(51)Int.Cl. <sup>*</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
H 05 B 33/14			H 05 B 33/14	
C 09 K 11/06			C 09 K 11/06	Z
H 05 B 33/10			H 05 B 33/10	

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全7頁)

(21)出願番号 (22)出願日 (31)優先権主張番号 (32)優先日 (33)優先権主張国	特願平9-107081 平成9年(1997)4月24日 特願平8-102851 平8(1996)4月24日 日本(JP)	(71)出願人 (72)発明者 (72)発明者 (72)発明者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 姫島 義夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 式会社滋賀事業場内 藤森 茂雄 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 式会社滋賀事業場内 小濱 亨 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 式会社滋賀事業場内
---	--	--	---

(54)【発明の名称】 発光素子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 電気エネルギーの利用効率が高く長時間の駆動にも安定な発光素子を提供する。  
【解決手段】 正極と負極の間に発光を司る物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、該発光を司る物質がドーピングされていることを特徴とする発光素子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と負極の間に発光を司る物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、前記発光を司る物質にドーパントをドーピングすることを特徴とする発光素子。

【請求項2】ドーパントがドナー性を持っていることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項3】ドナー性を持ったドーパントが、ナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムおよびアンモニアから選ばれる少なくとも一種類からなる物質であることを特徴とする請求項2記載の発光素子。

【請求項4】ドーピングされた発光を司る物質が電子輸送性を持つことを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項5】ドーピングされる発光を司る物質に対してドーパントのドーピング量が10%以下であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項6】ドーピングされる発光を司る物質に対してドーパントのドーピング量が5%以下であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項7】ドーピングされた発光を司る物質に隣接して陰電極が形成されていることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項8】有機層を金属蒸気に晒すことによってドーピングすることを特徴とする発光素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギーを光に変換できる素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機などの分野に利用可能な面状発光体用の発光素子およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】負極から注入された電子と正極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機積層薄膜発光素子の研究が近年活発に行われるようになってきた。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴である。

## 【0003】

有機積層薄膜素子が高輝度に発光することは、コダック社のC. W. Tangらによって初めて示された (App. 1. Phys. Lett. 51 (12) 21, p. 913, 1987)。コダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層であり、かつ電子輸送層でもあるトリス(8-ヒドロキシノリノラト)アルミニウム、そして負極としてMg : Agを順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1000cd/m<sup>2</sup>の緑色発光が可能であった。現在は、上記の素子構成要素の他に発光層と機能

分離された電子輸送層を設けているものなど構成を変えているものもあるが、基本的にはコダック社の構成を踏襲している。

【0004】このような素子では電子の供給を促進できれば素子特性を向上させることが可能である。電子供給促進には電子輸送能力の向上、電子注入効率向上、そしてその両方の三通りの方法が考えられる。例えば、素子内の電子輸送能力を向上して電子の供給を向上させる例として、特開平6-322362号公報を例示することができる。即ち、本公報には10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン金属錯体が高い電子輸送能力を持つことから、トリス(8-ヒドロキシノリノラト)アルミニウムを用いた素子より高い素子性能を示すことが示されている。しかし、ポリアセチレンやポリビロールのような共役系ポリマーにおいてドーピングによって電気伝導率が向上することは、周知のことである。

【0005】一方、電子注入を向上することによる電子供給促進として、リチウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ベリリウムやそれらの合金である

低仕事関数陰電極の使用が好ましいことが、特開昭60-196980号公報、特開昭63-264692号公報、特開平2-15595号公報、特開平2-234394号公報、特開平4-212287号公報などに、また有機物とこれらの金属との共蒸着層の介在による電子注入向上については、特開平7-268317号公報に、また陰電極と有機層の界面剥離を防止する目的で陰電極材料と有機材料のそれぞれの成分が漸増するよう共蒸着する方法が特開平4-133286号公報に記載されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明に関する発光素子では、正孔と電子がそれぞれ正極と負極から注入されて素子内で再結合が起こることによって発光が可能となる。しかし、従来技術では、高い電子移動度を示す材料がなかったために、正孔の注入の方が優勢で素子特性を十分に発現することができなかつた。そこで、前述のように電子移動度の高い材料を開発したり、電子の注入効率を上げて素子性能を向上させている。

【0007】しかし、本発光素子に適合した電子輸送材料はかなり限られており、現在最高の特性を示す材料を用いても電子の供給は不足している。また、前記低仕事関数電極およびこれらの金属と有機物の混合層は、非常に活性であるため劣化が激しく、キャッピング層を設けたり、厳しく封止しないとたちまち素子特性が低下してしまうし、混合層や合金陰電極においては共蒸着法を用いるために各成分の制御が困難で工程が複雑であるばかりか再現性にも乏しかつた。本発明は、かかる問題を解決し、低電力で高輝度発光が可能で安定性の高い素子を提供することを目的とするものである。

## 50 【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、正極と負極の間に発光を司る物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、前記発光を司る物質にドーパントをドーピングすることにより前記課題を解決できる。さらに前記発光を司る物質にドーパントをドーピングする際に意外にも有機層を微量の金属蒸気に晒すだけでドーピングできる製造方法を見いだし本発明に至った。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明において正極は、光を取り出すために透明であればよく、その成分としては、インジウム、錫、金、銀、亜鉛、アルミニウム、クロム、ニッケル、酸素、窒素、水素、アルゴン、炭素から選ばれる少なくとも一種類の元素からなることが多いが、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマなど特に限定されるものでない。本発明において好ましい例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)があげられるが、バターニング加工などを施すディスプレイ用途などにおいては、加工性に優れたITOが特に好適な例としてあげることができるが、表面抵抗を下げたり電圧降下抑制のために少量の銀や金などの金属が含まれていても良く、また、錫、金、銀、亜鉛、インジウム、アルミニウム、クロム、ニッケルをガイド電極として使用することも可能である。中でもクロムはブラックマトリックスとガイド電極の両方の機能を持たせることができることからも好適な金属である。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば300Ω/□以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では10Ω/□程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶことができるが、通常100~300nmの間で用いられることが多い。また、ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.7mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO<sub>2</sub>などのバリアコートを施したソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。ITO膜形成方法は、電子ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

【0010】負極は、通常ドーピング層と隣接しており、電気伝導性があつて電子の注入を実現できるものであれば特に限定されない。具体的には、白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、炭素、パラジウム、クロム、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属を用

10

20

30

40

50

いた合金などが好ましい例として挙げられる。中でも電極の形成の容易さや安定性を考慮すると銀、アルミニウム、インジウムなどが特に好ましい例として挙げることができる。これらの電極の作製法も抵抗加熱、電子線、スパッタリング、イオンプレーティング、ペーストのコーティングなど導通を取ることができれば特に制限されないが、本発明では手軽にできる抵抗加熱蒸着法を使用している。

【0011】発光を司る物質とは、1) 正孔輸送層/発光層、2) 正孔輸送層/発光層/電子輸送層、3) 発光層/電子輸送層、4) 以上の組合せ物質を一層に混合した形態、そして、5) 発光層単独のいずれであってもよい。即ち、素子構成としては、上記1)~3)の多層積層構造の他に4) 5) のように発光材料単独または発光材料と正孔輸送材料および/または電子輸送材料を含む層を一層設けるだけでもよい。

【0012】正孔輸送層は正孔輸送材料単独で、あるいは正孔輸送材料と高分子接着剤により形成され、正孔輸送材料としてはN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミン(TPD)などのトリフェニルアミン類、N-イソプロピルカルバゾールなどの3級アミン類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記单量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましいが特に限定されるものではない。これらの正孔輸送材料は、積層型の素子の場合、単独で正孔輸送層を形成してもよいし、二種類以上を混合または積層してもよい。例えば、ITO透明電極に正孔輸送材料として、まずフタロシアニンを蒸着して続いてTPDを積層した正孔輸送層は素子の性能を安定化するし、ポリビニルカルバゾール中にTPDを分散した正孔輸送層を持つ素子は、電圧耐性が向上する。

【0013】発光材料は主に以前から発光体として知られていたアントラセンやビレン、そして前述のトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウムや10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン金属錯体の他にも、例えば、ビススチリルアントラセン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できる。また発光層に添加するドーパントとしては、前述のルブレン、キナクリドン誘導体、ジアザインダセン誘導体、フェノキサゾン660、DCM1、Nile Red、ペリノン、ペリレン、クマリン誘導体などがそのまま使用できる。

【0014】電子輸送材料としては、電界を与えられた電極間において負極からの電子を効率良く輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質としてトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラト)ベリリウム、2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(t-BuPBD)などのオキサジアゾール系誘導体、薄膜安定性を向上させたオキサジアゾール二量体系誘導体の1,3-ビス(4-t-ブチルフェニル-1,3,4-オキサジアゾール)ビフェニレン(OXD-1)、1,3-ビス(4-t-ブチルフェニル-1,3,4-オキサジアゾール)フェニレン(OXD-7)、トリアゾール系誘導体、フェナントロリン系誘導体などがある。

【0015】以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結合剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(N-ビニカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルファン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルファン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0016】発光を司る物質の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。層の厚みは、発光を司る物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、経験的には10~1000nmの間から選ばれる。

【0017】電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにするべきである。

【0018】本発明において透明な電極とは、可視光の光線透過率が30%以上であれば使用に大きな障害はないが、理想的には100%に近い方が好ましい。ITO電極などは80%以上の光線透過率を示すものもあるが、表面抵抗が低いものは光線透過率が低いものが多い

ので、素子特性とのバランスを取りながら選択する必要がある。基本的には、透明な電極は可視光全域にわたってほぼ同程度の透過率を持つことが好ましい。これはある特定の波長にのみ吸収のある透明電極を使用した場合、実際の発光色が透明電極を透過することによって変化することがあるためである。従って、通常は発光色そのまままで使用したいので平均的な透過率が必要となる。但し、色を変えたい場合は積極的に吸収を持たせることも可能であるが、通常はカラーフィルターや干渉フィルターを用いて変色させる方が技術的には容易である。

【0019】本発明においてドーピングは、共役系ポリマーのように素子内の有機層の電気伝導性向上ならびにキャリア注入を容易ならしめる目的がある。本発明の素子は、電子輸送材料と正孔輸送材料から成っている。従って、ドーピングの効果は、正孔輸送能力と電子輸送能力向上のどちらでも期待できる。しかし、本発明の場合特に電子輸送能力向上を目的としていることから、電子輸送層へのドーピングについて具体例を示す。まず、ドーピングを行うためにはドーパントが必要であり、電子輸送層にドーピングするには、ドナー性物質を用いる。逆に、正孔輸送層にドーピングする場合は、アクセプター性物質を使用することになる。ドナー性物質は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アミノ化合物、アンモニア、テトラチアフルバレン誘導体、テトラセレナフルバレン誘導体などが挙げられる。中でも真空中で容易に蒸着できて、有機薄膜の中に拡散しやすいナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、サマリウム、アンモニアが好ましい物質である。ドーピング量には適切値があり、性能発現のことを考慮するとドーピングされる物質に対して10%以下であることが好ましいが、有機物へのダメージを考慮すると5%以下がより好ましい。ドーピング量は、通常SIMSなどの測定法を用いて検量補正して定めることが望ましいが、通常は蒸着時の水晶振動子モニターでの膜厚測定が対比していると考えてよい。即ち、リチウム金属の場合は電子輸送層の膜厚が30~100nmの場合、モニター値で3nm以下、好ましくは1.5nm以下、更に好ましくは0.5nm以下であり、マグネシウム金属の場合は、モニター値で50nm以下、好ましくは10nm以下、更に好ましくは1nm以下であり、カルシウム金属の場合は、モニター値で30nm以下、好ましくは5nm以下、更に好ましくは1nm以下であり、ナトリウム金属の場合は、モニター値で10nm以下、好ましくは3nm以下、更に好ましくは1nm以下であり、カリウム金属の場合は、モニター値で10nm以下、好ましくは3nm以下、更に好ましくは1nm以下であれば前記適切値に入っていると考えてよい。蒸着速度も素子の特性に大きく影響するが、素子構成や金属によって最適な速度が存在する。個々には示さないがこれら最適な蒸着速度を使用することが肝要であ

40

現のことを考慮するとドーピングされる物質に対して10%以下であることが好ましいが、有機物へのダメージを考慮すると5%以下がより好ましい。ドーピング量は、通常SIMSなどの測定法を用いて検量補正して定めることが望ましいが、通常は蒸着時の水晶振動子モニターでの膜厚測定が対比していると考えてよい。即ち、リチウム金属の場合は電子輸送層の膜厚が30~100nmの場合、モニター値で3nm以下、好ましくは1.5nm以下、更に好ましくは0.5nm以下であり、マグネシウム金属の場合は、モニター値で50nm以下、好ましくは10nm以下、更に好ましくは1nm以下であり、カルシウム金属の場合は、モニター値で30nm以下、好ましくは5nm以下、更に好ましくは1nm以下であり、ナトリウム金属の場合は、モニター値で10nm以下、好ましくは3nm以下、更に好ましくは1nm以下であり、カリウム金属の場合は、モニター値で10nm以下、好ましくは3nm以下、更に好ましくは1nm以下であり、

更に好ましくは0.5nm以下であり、マグネシウム金属の場合は、モニター値で50nm以下、好ましくは10nm以下、更に好ましくは1nm以下であり、カリウム金属の場合は、モニター値で30nm以下、好ましくは5nm以下、更に好ましくは1nm以下であり、ナトリウム金属の場合は、モニター値で10nm以下、好ましくは3nm以下、更に好ましくは1nm以下であり、カリウム金属の場合は、モニター値で10nm以下、好ましくは3nm以下、更に好ましくは1nm以下であり、

50

る。

【0020】陰電極は、ドーピング操作が終了してから引き続き行われる。これは、素子への電力供給が可能であればどの様な材料をも用いることが可能である。この点で合金を使用する電極に比べて安定な電極材料が使用できるし、共蒸着をする必要がないために電極の特性も再現性よく発現できる。具体的には、白金、金、銀、銅、鉄、アルミニウム、インジウム、パラジウム、クロム、ニッケル、亜鉛、炭素、タンタル、タンゲステン、導電性高分子、酸化錫、ITOまたはこれらの合金が使用できる。金属の抵抗値や安定性を考慮すると金、銀、銅、アルミニウムクロムがより好ましい例として挙げることができる。

【0021】ドーピングされる電子輸送材料としては、前記のトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラト)ベリリウム、2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(t-BuPBD)などのオキサジアゾール系誘導体、薄膜安定性を向上させたオキサジアゾール二量体系誘導体の1,3-ビス(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)ビフェニレン(OXD-1)、1,3-ビス(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)フェニレン(OXD-7)、トリアゾール系誘導体、フェナントロリン系誘導体などが挙げられるが、これらの材料は、電子輸送材料であるとともに発光材料として機能する場合もある。つまり、ITO/N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミン(TPD)/トリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(II)I)/リチウム/銀を順次積層した素子では、トリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(II)I)が発光材料であるとともに電子輸送材料としての機能を果たしている。また、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラト)ベリリウムなども同様の機能を果たしている。

### 【0022】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

### 【0023】実施例1

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、12mm幅のITO帯が残るようにエッチングした。この基板を洗浄した後にUV-オゾン処理を施してから真空蒸着機にセットして $1 \times 10^{-4}$ Paにまで真空引きした。そしてアルミナるつぼからN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミンを0.3nm/秒の速度で130nm蒸着し、続いてタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)を同じく0.3nm

50

/秒の速度で100nm蒸着した。真空中で5×5mm角の素子ができるようにマスクをセットした。その後、タンゲステンポートから0.1nm/秒の速度でリチウムを1nm蒸着してから、0.5nm/秒の速度で銀を150nm蒸着した。本素子は、4Vで4cd/m<sup>2</sup>の発光が認められ、7V-1.75mAで213cd/m<sup>2</sup>、12V-195mAで16730cd/m<sup>2</sup>の最高発光輝度が得られた。

### 【0024】実施例2

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、12mm幅のITO帯が残るようにエッチングした。この基板を洗浄した後にUV-オゾン処理を施してから真空蒸着機にセットして $1 \times 10^{-4}$ Paにまで真空引きした。そしてタンタル製クヌーセンセルから銅フタロシアニンを0.3nm/秒の速度で20nm、続いてアルミナるつぼからビス(m-メチルフェニルカルバゾール)を0.3nm/秒の速度で100nm蒸着し、更にタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)と同じく0.3nm/秒の速度で100nm蒸着した。真空中で5×5mm角の素子ができるようにマスクをセットした。その後、タンゲステンポートから0.05nm/秒の速度でリチウムを1.0nm蒸着してから、0.5nm/秒の速度でアルミニウムを200nm蒸着した。本素子は、5.61Vで115cd/m<sup>2</sup>の発光が認められ、7.42V-5.00mAの低電力で1289cd/m<sup>2</sup>の発光輝度が得られた。

### 【0025】実施例3

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、12mm幅のITO帯が残るようにエッチングした。この基板を洗浄した後にUV-オゾン処理を施してから真空蒸着機にセットして $1 \times 10^{-4}$ Paにまで真空引きした。そしてタンタル製クヌーセンセルから銅フタロシアニンを0.3nm/秒の速度で20nm、続いてアルミナるつぼからビス(m-メチルフェニルカルバゾール)を0.3nm/秒の速度で100nm蒸着し、更にタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)を同じく0.3nm/秒の速度で100nm蒸着した。真空中で5×5mm角の素子ができるようにマスクをセットした。その後、タンゲステンポートから0.05nm/秒の速度でリチウムを0.5nm蒸着してから、0.5nm/秒の速度でアルミニウムを200nm蒸着した。本素子は、4.92Vで117cd/m<sup>2</sup>の発光が認められ、6.7V-5.00mAの低電力で1375cd/m<sup>2</sup>の発光輝度が得られた。

### 【0026】実施例4

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、12mm幅のITO帯が残るようにエッチングした。この基板を洗浄した後にUV-オゾン処理を施してから真空蒸着機

にセットして $1 \times 10^{-4}$ Paにまで真空引きした。そしてタンタル製クヌーセンセルから銅フタロシアニンを0.3nm/秒の速度で20nm、続いてアルミナるつぼからビス(3-メチルフェニルカルバゾール)を0.3nm/秒の速度で100nm蒸着し、更にタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)と同じく0.3nm/秒の速度で100nm蒸着した。真空中で5×5mm角の素子ができるようにマスクをセットした。その後、タングステンポートから0.05nm/秒の速度でリチウムを0.01nm蒸着してから、0.5nm/秒の速度でアルミニウムを200nm蒸着した。本素子は、5.01Vで120cd/m<sup>2</sup>の発光が認められ、6.78V-5.00mAの低電力で1448cd/m<sup>2</sup>の発光輝度が得られた。

## 【0027】実施例5

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、12mm幅のITO帯が残るようにエッチングした。この基板を洗浄した後にUV-オゾン処理を施してから真空蒸着機にセットして $1 \times 10^{-4}$ Paにまで真空引きした。そしてアルミナるつぼからN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミンを0.3nm/秒の速度で130nm蒸着し、続いてタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)と同じく0.3nm/秒の速度で100nm蒸着した。真空中で5×5mm角の素子ができるようにマスクをセットした。その後、アルミナるつぼから0.1nm/秒の速度でマグネシウムを1nm蒸着してから、0.5nm/秒の速度で銀を150nm蒸着した。本素子は、4Vで3cd/m<sup>2</sup>の発光が認められ、7V-1.72mAで153cd/m<sup>2</sup>、13V-155mAで13210cd/m<sup>2</sup>の最高発光輝度が得られた。

## 【0028】実施例6

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、12mm幅のITO帯が残るようにエッチングして基板を洗浄した。ポリビニルカルバゾールのジクロロエタンに溶解し(濃度8.5mg/g)、0.5μmのPTFEフィルターで済過して溶液を調整した。この溶液からITO基板ディップコーティングでポリビニルカルバゾールを20nm塗布した(引上げ速度50mm/分)。この基板を5×5mm角の素子ができるようにマスクとともに真空蒸着機にセットして $2 \times 10^{-3}$ Paにまで真空引きした。そして、タンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)を0.3nm/秒の速度で150nm蒸着した。そして、タングステンポートから0.2nm/秒の速度でナトリウムを1.1nm蒸着してから、続いてタングステンポートから0.3nm/秒の速度で銀を150nm蒸着した。本素子は、4.5Vで2cd/m<sup>2</sup>の発光が認められ

れ、8.4V-2.0mAで195cd/m<sup>2</sup>、14.2V-100mAで11370cd/m<sup>2</sup>の最高発光輝度が得られた。

## 【0029】実施例7

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、12mm幅のITO帯が残るようにエッチングして基板を洗浄した。この基板を真空蒸着機にセットして $2 \times 10^{-3}$ Paにまで真空引きした。そしてタンタル製クヌーセンセルからN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミンを0.3nm/秒の速度で50nm蒸着し、続いてタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)と同じく0.3nm/秒の速度で60nm蒸着した。一度、チャンバーを大気圧に戻し、5×5mm角の素子ができるようにマスクをセットした。その後、0.3nm/秒の速度でカルシウムを1nm蒸着してから、0.3nm/秒の速度で銀を150nm蒸着した。本素子は、4Vで発光が認められ、10V-1.19mAで135cd/m<sup>2</sup>、18V-124mAで13230cd/m<sup>2</sup>の最高発光輝度が得られた。

## 【0030】実施例8

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、12mm幅のITO帯が残るようにエッチングした。この基板を洗浄した後にUV-オゾン処理を施してから真空蒸着機にセットして $2 \times 10^{-3}$ Paにまで真空引きした。そしてタンタル製クヌーセンセルからN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミンを0.3nm/秒の速度で50nm蒸着し、続いてタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)と同じく0.3nm/秒の速度で60nm蒸着した。一度、チャンバーを大気圧に戻し、薄膜をコーティングした基板をアンモニア飽和環境下に3分晒した。その後、5×5mm角の素子ができるようにマスクをセットして $2 \times 10^{-3}$ Paにまで真空引きしてから0.3nm/秒の速度で、0.3nm/秒の速度でアルミニウムを50nm蒸着した。本素子は、5Vで発光が認められ、10V-2.62mAで117cd/m<sup>2</sup>の発光輝度が得られた。

## 【0031】比較例1(ドーピングのない場合)

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、12mm幅のITO帯が残るようにエッチングした。この基板を洗浄した後にUV-オゾン処理を施してから真空蒸着機にセットして $1 \times 10^{-4}$ Paにまで真空引きした。そしてアルミナるつぼからN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミンを0.3nm/秒の速度で130nm蒸着し、続いてタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)と同じく0.3nm/秒の速度で100nm蒸着した。真空中で5×5mm角の素子ができるようにマスクをセットした。その後、

11

0.5 nm/秒の速度で銀を150 nm蒸着した。本素子は、6Vで2 cd/m<sup>2</sup>の発光が認められ、10V-3.63mAで160 cd/m<sup>2</sup>、16V-150mAで2910 cd/m<sup>2</sup>の最高発光輝度が得られた。

## 【0032】比較例2（ドーピングのない場合）

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、12mm幅のITO帯が残るようにエッチングして基板を洗浄した。この基板を真空蒸着機にセットして2×10<sup>-3</sup> Paにまで真空引きした。そしてタンタル製クヌーセンセルからN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミンを0.3 nm/秒の速度で50 nm蒸着し、続いてタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)と同じく0.3 nm/秒の速度で60 nm蒸着した。一度、チャンバーを大気圧に戻し、5×5 mm角の素子ができるようにマスクをセットした。その後、0.3 nm/秒の速度でアルミニウムを50 nm蒸着した。本素子は、5Vで発光が認められ、12V-1.86mAで100 cd/m<sup>2</sup>、18V-75mAで2320 cd/m<sup>2</sup>の最高発光輝度が得られた。

## 【0033】比較例3

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、12mm幅のITO帯が残るようにエッチングして基板を洗浄した。ポリビニルカルバゾールのジクロロエタンに溶解し(濃度8.5 mg/g)、0.5 μmのPTFEフィルターで済過して溶液を調整した。この溶液からITO基板ディップコーティングでポリビニルカルバゾールを20 nm塗布した(引上げ速度50 mm/分)。この基板を5×5 mm角の素子ができるようにマスクとともに真空蒸着機にセットして2×10<sup>-3</sup> Paにまで真空引きした。そして、タンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)を0.3 nm/秒の速度で100 nm蒸着した。そして、

12

タンタルステンポートから0.2 nm/秒の速度でリチウムを30 nm蒸着してから、続いてタンタルステンポートから0.3 nm/秒の速度で銀を150 nm蒸着し、積層負極を得た。本素子は、15.9V-4.0mAで360 cd/m<sup>2</sup>、19.7V-20mAで1820 cd/m<sup>2</sup>の最高発光輝度が得られた。

## 【0034】参考例(電子輸送層中のドーパントの検出)

ITO基板を1×2 mmの大きさに切り出し洗浄した。UV-オゾン処理を施してから真空蒸着機に固定して1×10<sup>-4</sup> Paにまで真空引きした。そしてアルミナるつぼからN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミンを0.3 nm/秒の速度で90 nm蒸着し、続いてタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)ガリウムを同じく0.3 nm/秒の速度で100 nm蒸着した。続いて、タンタルステンポートから0.5 nm/秒の速度でマグネシウムを50 nm、そして0.5 nm/秒の速度でアルミニウムを150 nm蒸着した。得られた素子の陰電極をテープを用いて剥離してすぐにSIMS測定を行った。測定条件は、一次イオン種はO<sub>2</sub><sup>+</sup>、一次イオンエネルギー3 keV、一次イオン電流50 nA、ランスター領域600×600 μm、ゲート率60%、分析領域360×360 μm、検出二次イオンは正イオン、電子スプレー条件0.7 kV-3.0 A(F4.0)、測定時真空度2×10<sup>-6</sup> Pa、H-Q-Hは#14である。その結果、電子輸送層であり発光層でもあるトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)ガリウム中へのマグネシウムの拡散が認められた。

## 【0035】

【発明の効果】本発明は、電気エネルギーの利用効率が高く長時間の駆動にも安定な発光素子を提供できるものである。

JPO Machine translation

JP-10-650480 A

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

## [0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention is the element which can change electrical energy into light, and relates to the light emitting device and its manufacture method for the field-like emitters which can be used for fields, such as a display device, a flat-panel display, a back light, lighting, an interior, an indicator, a signboard, and an electrophotography machine.

## [0002]

[Description of the Prior Art] Research of the organic laminating thin film light emitting device of emitting light in case the electron poured in from the negative electrode and the electron hole poured in from the positive electrode recombine in the organic fluorescence body pinched by two poles has come to be done actively in recent years. Multicolor luminescence by this element choosing high brightness luminescence under a thin shape and low driver voltage and fluorescence material is the feature.

[0003] It was shown for the first time by C.W.Tang and others of KODAKU that an organic laminating thin film emits light in high brightness (913 Appl.Phys.Lett. 51 (12) 21 p. 1987). The typical composition of the organic laminating thin film light emitting device which the research group of KODAKU presented prepared Mg:Ag one by one on the ITO glass substrate as the tris (8-hydroxy quinolinolato) aluminum which is the diamine compound of electron hole transportability, and a luminous layer, and is also an electronic transporting bed, and a negative electrode, and green luminescence of 1000 cd/m<sup>2</sup> was possible for it at about [ 10V ] driver voltage. Although there are some which are changing composition, such as what has prepared the electronic transporting bed by which functional separation was carried out with the luminous layer other than the above-mentioned element component, now, the composition of KODAKU is followed fundamentally.

[0004] If electronic supply can be promoted with such an element, it is possible to raise an element property. For electronic supply promotion, improvement in electronic transport capacity, the improvement in electron-injection efficiency, and three kinds of methods of the both can be considered. For example, JP,6-322362,A can be illustrated as an example which improves the electronic transport capacity in an element and raises electronic supply. That is, since the 10-hydroxy [BENZO h] quinoline metal complex has high electronic transport capacity in this official report, it is shown that an element performance higher than the element using tris (8-hydroxy quinolinolato) aluminum is shown. However, it is well-known that conductivity improves by doping in conjugated-system polymer like a polyacetylene or polypyrrole.

[0005] As the electronic supply promotion by on the other hand improving an electron injection. That use of the low work function cathode which are alkali metal, magnesium, calcium, beryllium, and those alloys, such as a lithium, is desirable JP,60-196980,A, JP,63-264692,A, To JP,2-15595,A, JP,2-234394,A, JP,4-212287,A, etc. moreover, about the improvement in an electron injection by mediation of the vapor codeposition layer of the organic substance and these metals The method of carrying out vapor codeposition to JP,7-268317,A so that each component of a cathode material and an organic material may increase gradually in order to prevent interfacial peeling of a cathode and an organic layer

again is indicated by JP,4-133286,A.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the light emitting device about this invention, when an electron hole and an electron are poured in from a positive electrode and a negative electrode, respectively and reunion happens within an element, luminescence becomes possible. However, with the conventional technology, since there was no material which shows high electron mobility, the pouring of an electron hole could not be more superior and it was not fully able to discover an element property. Then, a high material of electron mobility is developed as mentioned above, or an electronic injection efficiency is gathered and the element performance is raised.

[0007] However, the electronic transportation material which suited this light emitting device is restricted considerably, and electronic supply is insufficient of material even if it uses the material which shows the highest property of now. Moreover, since it is very activity, if it is intense, and it does not prepare a capping layer or degradation does not close severely, in order for an element property to fall instantly and to use vapor codeposition in a mixolimnion or an alloy cathode, control of each component was difficult for the mixolimnion of the aforementioned low work function electrodes and these metals, and the organic substance, and it was deficient in it also in about [ that a process is complicated ] or repeatability. this invention solves this problem, and high brightness luminescence is possible with low power, and it aims at offering an element with high stability.

[0008]

[Means for Solving the Problem] That is, the matter which manages luminescence exists between a positive electrode and a negative electrode, and this invention is an element which emits light with electrical energy, and can solve the aforementioned technical problem by doping a dopant to the matter which manages the aforementioned luminescence. When doping a dopant to the matter which furthermore manages the aforementioned luminescence, the manufacture method which can be doped only by exposing an organic layer to the metallic fumes of a minute amount also unexpectedly was found out, and it resulted in this invention.

[0009]

[Embodiments of the Invention] It is not limited [ polymers / conductive / especially /, such as inorganic conductivity matter, such as copper iodide and copper sulfide,, the poly thiophene, polypyrrole, and the poly aniline, ], although it is good and there are at least one kind of element chosen from an indium, tin, gold, silver, zinc, aluminum, chromium, nickel, oxygen, nitrogen, hydrogen, an argon, and carbon to bird clappers / many / as the component, if transparent in order that a positive electrode may take out light in this invention. Although a tin oxide, a zinc oxide, indium oxide, and a tin-oxide indium (ITO) are raised as a desirable example in this invention Although ITO excellent in processability can raise as a suitable example especially in the display use which gives patterning processing etc. It is also possible to lower surface electrical resistance, or for metals, such as silver metallurgy little for voltage drop suppression, to be contained, and to use tin, gold, silver, zinc, an indium, aluminum, chromium, and nickel as a guide electrode. Chromium is a metal suitable also from the ability to give the function of both a black matrix and a guide electrode especially. Although it is not limited since resistance of a transparent electrode just supplies sufficient current for luminescence of an element, from a viewpoint of the power consumption of an element, it is desirable that it is low resistance. For example, although it will function as an element electrode if it is an ITO substrate below 300ohms / \*\*, since supply of the substrate about 10ohms / \*\* is also attained now, especially the thing for which a low resistance article is used is desirable. Although the thickness of ITO can be arbitrarily chosen according to resistance, it is usually used in many cases among 100-300nm. Moreover, since a glass substrate should just have sufficient thickness to use soda lime glass, an alkali free glass, etc., and for thickness also maintain a mechanical strength, it is enough if there is 0.7mm or more. About the quality of the material of glass, although the alkali free glass is more desirable since the direction with little elution ion from glass is good, since the soda lime glass which gave barrier coats, such as SiO<sub>2</sub>, is also marketed, this can be used. Especially as for the ITO film formation method, an electron beam method, the sputtering method, a chemical reaction method, etc. do not receive a limit.

[0010] The negative electrode usually adjoins the doping layer, and especially if there is electrical conductivity and electronic pouring can be realized, it will not be limited. Specifically, the alloy using metals, such as platinum, gold, silver, copper, iron, tin, zinc, carbon, palladium, chromium, aluminum, and an indium, or these metals etc. is mentioned as a desirable example. If the easy pod stability of formation of an electrode is taken into consideration especially, silver, aluminum, an indium, etc. can mention as a desirable example especially. Although it will not be restricted especially if the method of producing these electrodes can also take flows, such as resistance heating, an electron ray, sputtering, ion plating, and coating of a paste, in this invention, the resistance heating vacuum deposition made easily is used.

[0011] the gestalt which looked like [ the matter which manages luminescence ] further 1 electron-hole transporting bed / luminous layer, 2 electron-hole transporting bed / luminous layer / electronic transporting bed, 3 luminous layers / electronic transporting bed, and the combination matter more than four, and was mixed with it -- and you may be independent any 5 luminous layer That is, it is also good to prepare further the layer which contains the luminescent-material independent or the luminescent material, electron hole transportation material, and/or electronic transportation material other than the multilayer laminated structure of the above 1-3 like 45 as element composition.

[0012] An electron hole transporting bed is electron hole transportation material independent, or is formed of electron hole transportation material and a macromolecule binder. As an electron hole transportation material, they are N and N'-diphenyl. - Triphenylamines, such as N, N'-JI (3-methylphenyl) -4, and a 4'-diamine (TPD) Tertiary amine, such as N-isopropyl carbazol, a pyrazoline derivative, A stilbene system compound, a hydrazone system compound, the heterocyclic compound represented by an OKISA diazole derivative and the phthalocyanine derivative, By the polymer system, especially although the polycarbonate which has the aforementioned monomer in a side chain, a styrene derivative and a polyvinyl carbazole, polysilane, etc. are desirable, it is not limited. such electron hole transportation material -- the case of a laminating type element -- independent -- an electron hole transporting bed -- you may form -- two or more kinds -- mixture -- or you may carry out a laminating For example, the electron hole transporting bed which carried out the vacuum evaporationo of the phthalocyanine to the ITO transparent electrode first, followed it as an electron hole transportation material, and carried out the laminating of the TPD stabilizes the performance of an element, and voltage resistance of the element which has the electron hole transporting bed which distributed TPD in a polyvinyl carbazole improves.

[0013] The anthracene and pyrene by which luminescent material was mainly known as an emitter for some time, And besides the above-mentioned tris (8-hydroxy quinolinolato) aluminum or the 10-hydroxy [BENZO h] quinoline metal complex For example, a screw styryl anthracene derivative, a tetrapod phenyl butadiene derivative, A coumarin derivative, an OKISA diazole derivative, a JISUCHIRIRU benzene derivative, By a pyrrolo pyridine derivative, a peri non derivative, the cyclopentadiene derivative, the OKISA diazole derivative, the thiadiazolo pyridine derivative, and the polymer system, a polyphenylene vinylene derivative, a poly para-phenylene derivative, the poly thiophene derivative, etc. can be used. Above-mentioned rubrene, Quinacridone derivative, diazaindacene derivative, phenoxazone 660, DCM1, Nile Red, and peri non, moreover, as a dopant added to a luminous layer, a perylene, a coumarin derivative, etc. can use it as it is.

[0014] It is required to convey the electron from a negative electrode efficiently as an electronic transportation material in inter-electrode [ which was able to give electric field ], electron-injection efficiency is high and it is desirable to convey the poured-in electron efficiently. For that purpose, an electron affinity is large, moreover electron mobility is large, it excels in stability further, and to be the matter which the impurity used as a trap cannot generate easily at the time of manufacture and use is demanded. As matter which fulfills such conditions, tris (8-hydroxy quinolinolato) aluminum, screw (10-hydroxy BENZO [h] quinolinolato) beryllium and 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)- OKISA diazole system derivatives, such as 1, 3, and 4-OKISA diazole (t-BuPBD), -- 1 of the OKISA diazole dimer system derivative which raised thin film stability, 3-screw (4-t-butylphenyl - 1, 3, 4-oxadizolyl) biphenylene (OXD-1), There are 1, 3-screw (4-t-butylphenyl - 1, 3, 4-oxadizolyl) phenylene (OXD-7),

a triazole system derivative, a phenanthroline system derivative, etc.

[0015] Although the material used for the above electron hole transporting bed, a luminous layer, and an electronic transporting bed can form each class independently As a macromolecule binder, a polyvinyl chloride, a polycarbonate, polystyrene, Poly (N-vinylcarbazole), a polymethylmethacrylate, poly butyl methacrylate, Polyester, a polysulfone, a polyphenylene oxide, a polybutadiene, A hydrocarbon resin, ketone resin, a phenoxy resin, the poly ape phon, a polyamide, Solvent fusibility resins, such as an ethyl cellulose, vinyl acetate, ABS plastics, and a polyurethane resin It is also possible to distribute hardenability resins, such as phenol resin, a xylene resin, a petroleum resin, a urea resin, melamine resin, an unsaturated polyester resin, alkyd resin, an epoxy resin, and silicone resin, etc., and to use.

[0016] Although especially the formation method of the matter of managing luminescence is not limited [ method / coating / resistance heating vacuum evaporationo, electron beam evaporation, sputtering, a molecule laminated layers method, ], resistance heating vacuum evaporationo and its electron beam evaporation are usually desirable in respect of a property. Although the thickness of a layer cannot be limited since it is based also on the resistance of the matter which manages luminescence, it is experientially chosen from for 10-1000nm.

[0017] Although electrical energy mainly points out a direct current, it is also possible to use a pulse current and alternating current. Although especially a limit does not have current value and a voltage value, when the power consumption of an element and a life are taken into consideration, it is the power from which the brightness maximum with low energy is obtained as much as possible.

[0018] Although there will be no serious obstacle in use if the light transmission of the light of a transparent electrode is 30% or more in this invention, the direction near 100% is ideally desirable. Although an ITO electrode etc. has some which show 80% or more of light transmission, it is necessary to choose, balancing an element property, since what has low surface electrical resistance has many which have a low light transmission. Fundamentally, as for a transparent electrode, it is desirable to have permeability almost of the same grade over the light whole region. This is because it may change when the actual luminescent color penetrates a transparent electrode, when the transparent electrode which has absorption only in a certain specific wavelength is used. therefore -- usually -- the luminescent color -- it remains as it is, and since he wants to use it, average permeability is needed Although it is also possible to give absorption positively to change a color, make it however, technically easier to usually discolor using a light filter or an interference filter.

[0019] Doping has the purpose which closes carrier pouring in the improvement row in electrical conductivity of the organic layer in an element like conjugated-system polymer in this invention, if easy. The element of this invention consists of electronic transportation material and electron hole transportation material. Therefore, the effect of doping is expectable by both electron hole transport capacity and the improvement in electronic transport capacity. However, since it aims at the improvement in electronic transport capacity especially in the case of this invention, an example is shown about doping to an electronic transporting bed. First, in order a dopant is required in order to dope, and to dope to an electronic transporting bed, the donor nature matter is used. On the contrary, when doping to an electron hole transporting bed, the acceptor nature matter will be used. As for the donor nature matter, alkali metal, alkaline earth metal, the amino compound, ammonia, a tetrapod thia full BAREN derivative, a tetrapod SERENAFURUBAREN derivative, etc. are mentioned. The sodium which can carry out vacuum evaporationo easily in a vacuum, and is easy to diffuse in an organic thin film especially, a potassium, a lithium, magnesium, calcium, barium, strontium, samarium, and ammonia are desirable matter. Although it is desirable that it is 10% or less, when the damage to the organic substance is taken into consideration to the matter which will be doped if there is a suitable value in the amount of doping and the thing of a performance manifestation is taken into consideration, 5% or less is more desirable. You may think that the thickness measurement in the quartz-resonator monitor at the time of vacuum evaporationo is usually contrasting it although it is desirable to carry out measuring amendment and to usually set using measuring methods, such as SIMS, as for the amount of doping. Namely, when the thickness of an electronic transporting bed is 30-100nm in the case of a lithium metal, 3nm or less 1.5nm or less is 0.5nm or less still more preferably preferably in a monitor

value. in the case of a magnesium metal 50nm or less 10nm or less is 1nm or less still more preferably preferably in a monitor value. in the case of a calcium metal 30nm or less 5nm or less is 1nm or less still more preferably preferably in a monitor value. in the case of a sodium metal With a monitor value, preferably, it is 1nm or less still more preferably, and, in the case of a potassium metal, you may consider that 3nm or less 10nm or less will go into the aforementioned suitable value at the monitor value if 10nm or less 3nm or less is 1nm or less still more preferably preferably. Although an evaporation rate also influences the property of an element greatly, the optimal speed exists by the element composition metallurgy group. Although not shown separately, it is important to use these optimal evaporation rates.

[0020] A cathode is successively performed, after doping operation is completed. If the electric power supply to an element is possible for this, it can use any material. Compared with the electrode which uses an alloy, a stable electrode material can be used at this point, and since it is not necessary to carry out vapor codeposition, the property of an electrode can also be discovered with sufficient repeatability. Specifically, platinum, gold, silver, copper, iron, aluminum, an indium, palladium, chromium, nickel, zinc, carbon, a tantalum, a tungsten, a conductive polymer, a tin oxide, ITO(s), or these alloys can be used. If metaled resistance and metaled stability are taken into consideration, gold, silver, copper, and aluminum chromium can mention as a more desirable example.

[0021] The aforementioned tris (8-hydroxy quinolinolato) aluminum as an electronic transportation material doped (III), screw (10-hydroxy BENZO [h] quinolinolato) beryllium and 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)- OKISA diazole system derivatives, such as 1, 3, and 4-OKISA diazole (t-BuPBD), -- 1 of the OKISA diazole dimer system derivative which raised thin film stability, 3-screw (4-t-butylphenyl - 1, 3, 4-oxadizolyl) biphenylene (OXD-1), Although 1, 3-screw (4-t-butylphenyl - 1, 3, 4-oxadizolyl) phenylene (OXD-7), a triazole system derivative, a phenanthroline system derivative, etc. are mentioned, such material may function as a luminescent material while being electronic transportation material. That is, ITO/N, N'-diphenyl - With N, N'-JI (3-methylphenyl) -4, and the element that carried out the laminating of a 4'-diamine (TPD) / tris (8-hydroxy quinolinolato) aluminum (III) / lithium / the silver one by one, while tris (8-hydroxy quinolinolato) aluminum (III) is luminescent material, the function as an electronic transportation material is achieved. Moreover, the function that screw (10-hydroxy BENZO [h] quinolinolato) beryllium etc. is the same is achieved.

[0022]

[Example] this invention is not limited by these examples, although an example and the example of comparison are given and this invention is explained hereafter.

[0023] The example 1ITO glass substrate was cut down in the predetermined size, and it \*\*\*\*\*ed so that the ITO band of 12mm width of face might remain. After washing this substrate and performing UV-ozonization, it set to the vacuum deposition machine and vacuum length was carried out even at 1x10 to 4 Pa. And N from an alumina crucible, N'-diphenyl - 130nm vacuum evaporationo of N, N'-JI (3-methylphenyl) -4, and the 4'-diamine was carried out by 0.3nm/second in speed, and similarly 100nm (III) of tris (8-hydroxy quinolinolato) aluminum was continuously deposited by 0.3nm/second in speed from the Knudsen cell made from a tantalum. The mask was set so that the element of 5x5mm angle might be made in a vacuum. Then, after carrying out 1nm vacuum evaporationo of the lithium by 0.1nm/second in speed from the tungsten boat, 150nm of silver was deposited by 0.5nm/second in speed. As for this element, luminescence of 4 cd/m<sup>2</sup> was accepted by 4V, 213 cd/m<sup>2</sup> was obtained by 7V-1.75mA, and the highest luminescence brightness of 16730 cd/m<sup>2</sup> was obtained by 12V-195mA.

[0024] The example 2ITO glass substrate was cut down in the predetermined size, and it \*\*\*\*\*ed so that the ITO band of 12mm width of face might remain. After washing this substrate and performing UV-ozonization, it set to the vacuum deposition machine and vacuum length was carried out even at 1x10 to 4 Pa. And 100nm vacuum evaporationo of the 20nm (m-methylphenyl carbazole) of the screws was continuously carried out [ Knudsen cell / made from a tantalum / 0.3nm/second in speed ] by 0.3nm/second in speed from the alumina crucible in the copper phthalocyanine, and, similarly 100nm (III) of tris (8-hydroxy quinolinolato) aluminum was further deposited by 0.3nm/second in speed from the Knudsen cell made from a tantalum. The mask was set so that the element of 5x5mm angle might be

made in a vacuum. Then, after carrying out 1.0nm vacuum evaporationo of the lithium by 0.05nm/second in speed from the tungsten boat, 200nm of aluminum was deposited by 0.5nm/second in speed. The luminescence brightness of 1289 cd/m<sup>2</sup> was obtained with the low power this element of whose luminescence of 115 cd/m<sup>2</sup> is accepted by 5.61V, and is 7.42V-5.00mA.

[0025] The example 3ITO glass substrate was cut down in the predetermined size, and it \*\*\*\*\*ed so that the ITO band of 12mm width of face might remain. After washing this substrate and performing UV-ozonization, it set to the vacuum deposition machine and vacuum length was carried out even at 1x10 to 4 Pa. And 100nm vacuum evaporationo of the 20nm (m-methylphenyl carbazole) of the screws was continuously carried out [ Knudsen cell / made from a tantalum / 0.3nm/second in speed ] by 0.3nm/second in speed from the alumina crucible in the copper phthalocyanine, and, similarly 100nm (III) of tris (8-hydroxy quinolinolato) aluminum was further deposited by 0.3nm/second in speed from the Knudsen cell made from a tantalum. The mask was set so that the element of 5x5mm angle might be made in a vacuum. Then, after carrying out 0.5nm vacuum evaporationo of the lithium by 0.05nm/second in speed from the tungsten boat, 200nm of aluminum was deposited by 0.5nm/second in speed. The luminescence brightness of 1375 cd/m<sup>2</sup> was obtained with the low power this element of whose luminescence of 117 cd/m<sup>2</sup> is accepted by 4.92V, and is 6.7V-5.00mA.

[0026] The example 4ITO glass substrate was cut down in the predetermined size, and it \*\*\*\*\*ed so that the ITO band of 12mm width of face might remain. After washing this substrate and performing UV-ozonization, it set to the vacuum deposition machine and vacuum length was carried out even at 1x10 to 4 Pa. And 100nm vacuum evaporationo of the 20nm (m-methylphenyl carbazole) of the screws was continuously carried out [ Knudsen cell / made from a tantalum / 0.3nm/second in speed ] by 0.3nm/second in speed from the alumina crucible in the copper phthalocyanine, and, similarly 100nm (III) of tris (8-hydroxy quinolinolato) aluminum was further deposited by 0.3nm/second in speed from the Knudsen cell made from a tantalum. The mask was set so that the element of 5x5mm angle might be made in a vacuum. Then, after carrying out 0.01nm vacuum evaporationo of the lithium by 0.05nm/second in speed from the tungsten boat, 200nm of aluminum was deposited by 0.5nm/second in speed. The luminescence brightness of 1448 cd/m<sup>2</sup> was obtained with the low power this element of whose luminescence of 120 cd/m<sup>2</sup> is accepted by 5.01V, and is 6.78V-5.00mA.

[0027] The example 5ITO glass substrate was cut down in the predetermined size, and it \*\*\*\*\*ed so that the ITO band of 12mm width of face might remain. After washing this substrate and performing UV-ozonization, it set to the vacuum deposition machine and vacuum length was carried out even at 1x10 to 4 Pa. And N from an alumina crucible, N'-diphenyl - 130nm vacuum evaporationo of N, N'-JI (3-methylphenyl) -4, and the 4'-diamine was carried out by 0.3nm/second in speed, and similarly 100nm (III) of tris (8-hydroxy quinolinolato) aluminum was continuously deposited by 0.3nm/second in speed from the Knudsen cell made from a tantalum. The mask was set so that the element of 5x5mm angle might be made in a vacuum. Then, after carrying out 1nm vacuum evaporationo of the magnesium by 0.1nm/second in speed from the alumina crucible, 150nm of silver was deposited by 0.5nm/second in speed. As for this element, luminescence of 3 cd/m<sup>2</sup> was accepted by 4V, 153 cd/m<sup>2</sup> was obtained by 7V-1.72mA, and the highest luminescence brightness of 13210 cd/m<sup>2</sup> was obtained by 13V-155mA.

[0028] The example 6ITO glass substrate was cut down in the predetermined size, it \*\*\*\*\*ed so that the ITO band of 12mm width of face might remain, and the substrate was washed. It dissolved in the dichloroethane of a polyvinyl carbazole (concentration 8.5 mg/g), it filtered with the 0.5-micrometer PTFE filter, and the solution was adjusted. 20nm of polyvinyl carbazoles was applied by ITO substrate DIP coating from this solution (a part for 50mm/in pull-up speed). With the mask, it set to the vacuum deposition machine and vacuum length was carried out even at 2x10 to 3 Pa so that the element of 5x5mm angle could do this substrate. And 150nm (III) of tris (8-hydroxy quinolinolato) aluminum was deposited by 0.3nm/second in speed from the Knudsen cell made from a tantalum. And after carrying out 1.1nm vacuum evaporationo of the sodium by 0.2nm/second in speed from the tungsten boat, 150nm of silver was continuously deposited by 0.3nm/second in speed from the tungsten boat. As for this element, luminescence of 2 cd/m<sup>2</sup> was accepted by 4.5V, 195 cd/m<sup>2</sup> was obtained by 8.4V-2.0mA, and the highest luminescence brightness of 11370 cd/m<sup>2</sup> was obtained by 14.2V-100mA.

[0029] The example 7ITO glass substrate was cut down in the predetermined size, it \*\*\*\*\*ed so that the ITO band of 12mm width of face might remain, and the substrate was washed. This substrate was set to the vacuum deposition machine, and vacuum length was carried out even at 2x10 to 3 Pa. And N from the Knudsen cell made from a tantalum, N'-diphenyl - 50nm vacuum evaporationo of N, N'-JI (3-methylphenyl) -4, and the 4'-diamine was carried out by 0.3nm/second in speed, and similarly 60nm (III) of tris (8-hydroxy quinolinolato) aluminum was continuously deposited by 0.3nm/second in speed from the Knudsen cell made from a tantalum. At once, the chamber was returned to atmospheric pressure, and the mask was set so that the element of 5x5mm angle might be made. Then, after carrying out 1nm vacuum evaporationo of the calcium by 0.3nm/second in speed, 150nm of silver was deposited by 0.3nm/second in speed. As for this element, luminescence was accepted by 4V, 135 cd/m<sup>2</sup> was obtained by 10V-1.19mA, and the highest luminescence brightness of 13230 cd/m<sup>2</sup> was obtained by 18V-124mA.

[0030] The example 8ITO glass substrate was cut down in the predetermined size, and it \*\*\*\*\*ed so that the ITO band of 12mm width of face might remain. After washing this substrate and performing UV-ozonization, it set to the vacuum deposition machine and vacuum length was carried out even at 2x10 to 3 Pa. And N from the Knudsen cell made from a tantalum, N'-diphenyl - 50nm vacuum evaporationo of N, N'-JI (3-methylphenyl) -4, and the 4'-diamine was carried out by 0.3nm/second in speed, and similarly 60nm (III) of tris (8-hydroxy quinolinolato) aluminum was continuously deposited by 0.3nm/second in speed from the Knudsen cell made from a tantalum. At once, the chamber was returned to atmospheric pressure and the substrate which coated the thin film was exposed to the bottom of ammonia saturation environment for 3 minutes. Then, after setting the mask and carrying out vacuum length even at 2x10 to 3 Pa so that the element of 5x5mm angle may be made, 50nm of aluminum was deposited by 0.3nm/second in speed by 0.3nm/second in speed. Luminescence was accepted by 5V and, as for this element, the luminescence brightness of 117 cd/m<sup>2</sup> was obtained by 10V-2.62mA.

[0031] The example 1 of comparison (when there is no doping)

The ITO glass substrate was cut down in the predetermined size, and it \*\*\*\*\*ed so that the ITO band of 12mm width of face might remain. After washing this substrate and performing UV-ozonization, it set to the vacuum deposition machine and vacuum length was carried out even at 1x10 to 4 Pa. And N from an alumina crucible, N'-diphenyl - 130nm vacuum evaporationo of N, N'-JI (3-methylphenyl) -4, and the 4'-diamine was carried out by 0.3nm/second in speed, and similarly 100nm (III) of tris (8-hydroxy quinolinolato) aluminum was continuously deposited by 0.3nm/second in speed from the Knudsen cell made from a tantalum. The mask was set so that the element of 5x5mm angle might be made in a vacuum. Then, 150nm of silver was deposited by 0.5nm/second in speed. As for this element, luminescence of 2 cd/m<sup>2</sup> was accepted by 6V, 160 cd/m<sup>2</sup> was obtained by 10V-3.63mA, and the highest luminescence brightness of 2910 cd/m<sup>2</sup> was obtained by 16V-150mA.

[0032] The example 2 of comparison (when there is no doping)

The ITO glass substrate was cut down in the predetermined size, it \*\*\*\*\*ed so that the ITO band of 12mm width of face might remain, and the substrate was washed. This substrate was set to the vacuum deposition machine, and vacuum length was carried out even at 2x10 to 3 Pa. And N from the Knudsen cell made from a tantalum, N'-diphenyl - 50nm vacuum evaporationo of N, N'-JI (3-methylphenyl) -4, and the 4'-diamine was carried out by 0.3nm/second in speed, and similarly 60nm (III) of tris (8-hydroxy quinolinolato) aluminum was continuously deposited by 0.3nm/second in speed from the Knudsen cell made from a tantalum. At once, the chamber was returned to atmospheric pressure, and the mask was set so that the element of 5x5mm angle might be made. Then, 50nm of aluminum was deposited by 0.3nm/second in speed. As for this element, luminescence was accepted by 5V, 100 cd/m<sup>2</sup> was obtained by 12V-1.86mA, and the highest luminescence brightness of 2320 cd/m<sup>2</sup> was obtained by 18V-75mA.

[0033] The example of comparison 3ITO glass substrate was cut down in the predetermined size, it \*\*\*\*\*ed so that the ITO band of 12mm width of face might remain, and the substrate was washed. It dissolved in the dichloroethane of a polyvinyl carbazole (concentration 8.5 mg/g), it filtered with the 0.5-micrometer PTFE filter, and the solution was adjusted. 20nm of polyvinyl carbazoles was applied by

ITO substrate DIP coating from this solution (a part for 50mm/in pull-up speed). With the mask, it set to the vacuum deposition machine and vacuum length was carried out even at 2x10 to 3 Pa so that the element of 5x5mm angle could do this substrate. And 100nm (III) of tris (8-hydroxy quinolinolato) aluminum was deposited by 0.3nm/second in speed from the Knudsen cell made from a tantalum. And after carrying out 30nm vacuum evaporationo of the lithium by 0.2nm/second in speed from the tungsten boat, 150nm vacuum evaporationo of the silver was continuously carried out by 0.3nm/second in speed from the tungsten boat, and the laminating negative electrode was obtained. 360 cd/m<sup>2</sup> was obtained by 15.9V-4.0mA, and, as for this element, the highest luminescence brightness of 1820 cd/m<sup>2</sup> was obtained by 19.7V-20mA.

[0034] The example of reference (detection of the dopant in an electronic transporting bed)  
The ITO substrate was started and washed in size of 1x2mm. After performing UV-ozonization, it fixed to the vacuum deposition machine and vacuum length was carried out even at 1x10 to 4 Pa. And N from an alumina crucible, N'-diphenyl - 90nm vacuum evaporationo of N, N'-JI (3-methylphenyl) -4, and the 4'-diamine was carried out by 0.3nm/second in speed, and similarly 100nm of tris (8-hydroxy quinolinolato) galliums was continuously deposited by 0.3nm/second in speed from the Knudsen cell made from a tantalum. Then, magnesium was deposited by 0.5nm/second in speed from the tungsten boat, and 150nm of aluminum was deposited by 50nm and 0.5nm/second in speed. The cathode of the obtained element was exfoliated using the tape and SIMS measurement was performed immediately. For measurement conditions, a primary ion kind is [ a 2x10 to 6 Pa degree of vacuum and H-Q-H of O<sub>2</sub><sup>+</sup>, primary ion-energy 3keV, 50nm of primary ion current, 600x600 micrometers of raster fields, 60% of rates of the gate, 360x360 micrometers of analysis fields, and detection secondary ion ] #14 at the time of a cation, 0.7kV-3.0of electronic spray conditions A (F4.0), and measurement. Consequently, diffusion of the magnesium to the inside of the tris (8-hydroxy quinolinolato) gallium which is an electronic transporting bed and is also a luminous layer was accepted.

[0035]

[Effect of the Invention] this invention can also provide the prolonged drive with the high use efficiency of electrical energy with a stable light emitting device.

---

[Translation done.]